

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



| | | |
|--|-----------|---|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09D 4/06, C08F 265/06, 291/00, 257/02</p> | A1 | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/15592</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. April 1999 (01.04.99)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05880</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. September 1998 (16.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 41 614.4 20. September 1997 (20.09.97) DE 198 27 384.3 19. Juni 1998 (19.06.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): RÖHM GMBH [DE/DE]; Kirschenallee, D-64293 Darmstadt (DE)</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): KERSCHER, Volker [DE/DE]; Dieselstraße 20, D-64293 Darmstadt (DE). SÜFKE, Thomas [DE/DE]; Elisabethenstraße 5, D-64390 Erzhausen (DE).</p> | | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> |

(54) Title: MATERIALS WHICH CAN BE THERMALLY COATED WITH A POLYMERIZABLE COMPONENT

(54) Bezeichnung: THERMISCH VERFILMBARE MASSEN MIT EINEM POLYMERISIERBAREN BESTAND TEIL (REAKTIV-PLASTISOLE)



(57) Abstract

The invention relates to reactive polysols with a reactive monomer portion which is polymerized during thermal coating. The polysols exhibit good mechanical properties. A monofunctional (meth)acrylate monomer of formula (I) is used as reactive monomer component.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Reaktiv-Plastisole mit einem reaktiven Monomeranteil, der bei der thermischen Verfilmung polymerisiert wird. Die Plastisole zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften aus. Als reaktive Monomerkomponente wird ein monofunktionelles (Meth)acrylatmonomer der Formel (I) eingesetzt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UG | Uganda |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | UZ | Usbekistan |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | VN | Vietnam |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | YU | Jugoslawien |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | ZW | Zimbabwe |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | | |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

„Thermisch verfilmbare Massen mit einem polymerisierbarem Bestandteil (Reaktivplastisole)“

BESCHREIBUNG

Gegenstand der Erfindung

Die Erfindung betrifft sogenannte Reaktivplastisole, d.h. thermisch verfilmbare Polymere die auf Basis von (Meth)acrylaten und/oder Styrol aufgebaut sind, einen niedermolekularen oder oligomeren Weichmacher und einen reaktiven Monomeranteil enthalten.

Stand der Technik

Plastisole sind Suspensionen oder Dispersionen feinteiliger Polymerpartikel in bestimmten flüssigen organischen Medien, sogenannten Weichmachern. Die in der Weichmacherphase bei Raumtemperatur feindispers verteilten Polymerpartikel bilden bei Raumtemperatur eine Paste. Sie schmelzen aber in einem für die Plastisolverarbeitung typischen „Gelierprozeß“ bei Temperaturen von in der Regel > 100 °C, üblicherweise > 150 °C auf und bilden unter Absorption des Weichmachers durch die Polymeren eine einheitliche plastische Matrix.

Typische Vertreter von thermoplastischen feinteiligen Kunststoffen für die Herstellung von Plastisolen sind:

- Polyvinylchlorid (PVC)
- Polymethylmethacrylat (PMMA)

- Polyalkylimethacrylat (PAMA), z.B.
Polymethylmethacrylatcopolymere
- Polyvinylchlorid-Copolymere (PVC/PVAc)

Plastisole auf PVC-Basis haben aufgrund ihrer günstigen anwendungs-technischen Eigenschaften (mechanische Stabilität, Haftung auf Untergründen usw.) weite Verbreitung, insbesondere auf dem Beschichtungssektor gefunden. (Vgl. Kunststoff-Handbuch, 2. Aufl. Ed. H.K. Felger Bd. 2/2 S. 1077 - 1124; 854 - 869, Hanser-Verlag 1985).

In jüngerer Zeit wurden Plastisole mit vorteilhaften Eigenschaften auch auf Poly(meth)acrylat-Basis als sogenannte PAMA-Plastisole entwickelt (DE-A 24 54 235, US-A 4 071 653; DE-A 40 30 080, US-A 5 120 795).

Als Weichmacher sind Ester der Phthalsäure, Citronensäureester, aber auch oligomere Verbindungen bekannt.

Kennzeichnend für Plastisole ist die Stabilität der auch Weichmacher und Polymer gebildeten Pasten bei Lagertemperatur. Die Norm liegt hier i.a. bei > 30 Tagen. Die thermische Verfilmung wird in der Regel nach dem Aufbringen auf den zu beschichtenden Untergrund durch Erhitzen auf > 150 °C innerhalb weniger Minuten bewirkt.

Es ist weiterhin bekannt, den Plastisolen zur Haftvermittlung auf metallische Untergründen sowie zur Modifikation der Festigkeit und Härte polymerisierbare vernetzende Verbindung wie (Meth)acrylsäureester mehrwertiger Alkohole wie z.B. Trimethylolpropantrimethacrylat zuzusetzen. Die Einsatzmöglichkeiten derartiger Zusätze sind jedoch mengenmäßig begrenzt, da es bei größeren Zusatzmengen, z.B. oberhalb 5 Gew.%, zu einer starken Versprägung der gelierten Beschichtungsmasse kommt.

Der Effekt liegt in der vernetzenden Natur der zugesetzten Verbindungen begründet. Die Polymerisation solcher Zusätze tritt zeitgleich zur physikalischen Gelierung beim Erhitzen durch thermische Polymerisation ein. Die Zerfallscharakteristik der zugesetzten Initiatoren wird dabei der angewendeten Gelerntemperatur angepaßt.

DE-PS 25 43 542 (Röhm GmbH) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Plastisols durch Emulsionspolymerisation eines monomeren Gemisches aus Methacrylsäuremethylestern, Monomeren mit einem basischem Stickstoffatom und andere damit mischpolymerisbare Monomeren. Von den erfindungsgemäßen Plastisolen unterscheidet sich die Zusammensetzung durch die Anwesenheit von Monomeren mit einem basischem Stickstoffatom.

US-PS 5,298,542 (Nippon Ceon Coop.) beschreibt Acrylesterplastisol-Zusammensetzungen. Auch hier wird das spezielle Monomer der Erfindung wie es in Komponente (B) beschrieben wird, nicht erwähnt.

US-PS 5,324,762 (ICI) beschreibt ein Plastisol aus Gemischen aus Methylmethacrylat und Isobutylmethacrylatcopolymeren. Weitere Monomerkomponenten wie beispielsweise Isobornylmethacrylat und ihre spezifischen Vorteile werden nicht offenbart.

Aufgabe und Lösung

Als Nachteil der Plasticole des Standes der Technik sind insbesondere deren mangelnde Härte und Abriebfestigkeit, die unmittelbar mit dem hohen Weichmachergehalt, Richtwert ca. 60 Gew.-%, zusammenhängen, registriert worden. Dieser Nachteil gilt insbesondere auch für Polyalkyl(meth)acrylat-Plasticole. Einer Anhebung des Feststoffgehalts mit dem Ziel, verbesserte mechanische Eigenschaften zu erreichen, steht jedoch die stark erhöhte Viskosität festkörperreicher Plasticole entgegen.

Es bestand daher die Aufgabe, Plasticole mit verbesserten Gebrauchseigenschaften, insbesondere verbesserten mechanischen Eigenschaften und ausreichender Lagerstabilität auf Polyalkyl(meth)acrylat-Basis zur Verfügung zu stellen.

Es wurde nun gefunden, daß die vorliegende Erfindung diese Aufgabe weitgehend löst, insbesondere da sie eine große Variationsbreite bei der Einstellung des Weichmachergehalts und damit der mechanischen Eigenschaften erlaubt, ohne daß ins Gewicht fallende Viskositätsprobleme auftreten. Es ist überraschend, daß trotz des hohen Anteils an reaktiven Monomeren die Lagerstabilität nicht beeinträchtigt

wird. Für den Gegenstand der vorliegenden Erfindung wird aus unmittelbar verständlichem Grund der Ausdruck „Reaktivplastisole“ vorgeschlagen.

Die Erfindung betrifft somit Reaktivplastisole enthaltend

- (A) Thermisch verfilmbare Polymere P als Basispolymer für Plastisole, insbesondere Polystyrol und Polyvinylester, Copolymeren oder Poly(meth)acrylsäureester, speziell disperse Poly(meth)acrylsäureester P-M, vorzugsweise in Form eines sprühgetrockneten Emulsionspolymerisats,
- (B) einem reaktiven Monomeranteil, bestehend aus mindestens einem monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren RM, insbesondere mit einem Molekulargewicht von > 150 Dalton,
- (C) mindestens einen, mit dem thermisch verfilmbaren Polymeren verträglichen niedermolekularen oder oligomeren Weichmacher W
- (D) gegebenenfalls weiteren vernetzenden Monomeren VM
- (E) gegebenenfalls an sich bekannte Füllstoffe, Pigmente und Hilfsstoffe.

Wie bereits vorstehend beschrieben, sind die thermisch verfilmbaren Polymeren P als Basispolymere für Plastisole an sich bekannt.

Von besonderer Bedeutung ist die vorliegende Erfindung im Hinblick auf die aus Poly(meth)acrylsäureestern P-M gebildeten, sogenannten PAMA-Plastisole. Der Polymeranteil liegt vorzugsweise in disperter Form, insbesondere als sprühgetrocknetes Emulsionspolymerisat vor.

Komponente (A)

Der hauptsächliche Monomerbestandteil des thermisch verfilmbaren Polymeren P ist das Methylmethacrylat oder Styrol, die in der Regel über 60 Gew.-% insbesondere > 70 und vorzugsweise 80 - 99 Gew.-%, bezogen auf P-M ausmachen.

Bevorzugt ist weiterhin ein Gehalt an polaren Comonomeren in Mengen von 0 - 20 Gew.-%, bezogen auf P-M. Unter polaren Comonomeren seien besonders solche verstanden, die die Heteroatome Stickstoff und/oder Sauerstoff oder - weniger bevorzugt Schwefel - enthalten, insbesondere wenn sie gleichzeitig daran gebundenen Wasserstoff aufweisen.

Vorzugsweise bestehen die polaren Comonomeren aus Verbindungen der Formel II



worin R' für Wasserstoff oder Methyl und
R₁ für -OH oder -NHR₂, wobei R₂ Wasserstoff oder einen
Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, der auch
verzweigt sein kann,
oder einen Hydroxiester - O - R₃ - OH, wobei R₃ ein
Alkylenrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, der auch
verzweigt sein kann.
oder werden ausgewählt aus der Gruppe: Maleinsäure,
Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure oder Itaconsäure.

Genannt seien insbesondere die (Meth)acrylsäure und das (Meth)acrylamid.

Neben Methylmethacrylat und dem polaren Comonomeren können die Poly(meth)acrylsäureester P-M noch von MMA verschiedene Monomere der Formel III



worin R^H für Wasserstoff oder Methyl und
 R_2 für einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, der
gegebenenfalls verzweigt sein kann, sowie für einen
Cycloalkylrest mit 3 - 7 Ringgliedern steht.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Monomeren der Formel III um C4-Alkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, z.B. Isobutyl(meth)acrylat oder n-Butyl(meth)acrylat oder um Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat.

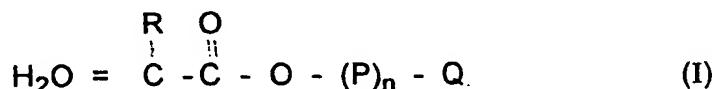
Von besonderem Interesse sind Poly(meth)acrylsäureester P-M mit Kern-Schale-Aufbau.

Als Richtwert für den Gehalt der erfindungsgemäßen Reaktivplastisole an den thermisch verfilmhbaren Polymeren, insbesondere auf PMMA-Basis seien 60 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponenten (A) - (E), speziell ca. 40 Gew.-%, angegeben.

Im allgemeinen liegt das Molekulargewicht Mw der Poly(meth)acrylsäurester P-M im Bereich 20 000 bis 200 000, insbesondere 30 000 bis 150 000 Dalton.

Komponente (B)

Die die reaktive Monomerkomponente (B) bildenden monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren RM entsprechen vorzugsweise der Formel I



worin R für Wasserstoff oder Methyl und
wobei gilt n = 0,1 bis 20
P = Alkylen -(CH₂)_m-O-
m = 1 - 6, wobei die Alkylengruppe auch verzweigt sein
kann,
Q = Alkylresten, mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wobei der
Alkylrest auch verzweigt sein kann, ferner:
- Cycloalkyl, polycyclischer Alkylrest
- aromatischer Rest, Phenylrest
- substituierte Aromaten
- Aryloxyreste
- Heterozyklus
- Wasserstoff

Genannt seien insbesondere Isobornylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat,
Dicyclopentadienyloxyethylmethacrylat, Benzylmethacrylat,
Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat,
2-Cyclohexyliden-4-methacryloyloxy-methyl-1,3-dioxolan,
2,2-Dimethyl-4-methacryloyloxy-methyl-1,3-dioxolan;
2,2-Dimethyl-5-ethyl-5-methacryloyloxy-methyl-1,3-dioxan,
5-Methacryloyloxyethyl-5-methyl-1,3-dioxan,
2-Phenyl-1,3-dioxolan-4-yl-methylmethacrylat,
Phenylethylmethacrylat, Phenoxyethylmethacrylat,
Ethyltriglycolmethacrylat, Furfurylmethacrylat,
Tetrahydrofurfurylmethacrylat (Vgl. US 2.680.735; BE-A 521 281)

Dem Anteil der reaktiven Monomeren (B) entsprechend setzt man den Formulierungen zweckmäßigerweise Radikal-Initiatoren, wie die bereits für die Herstellung der Poly(meth)acrylsäureester P-M beschriebenen, in Mengen von etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf die reaktiven Monomeren (B) zu.

Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Reaktivplastisole noch als weitere vernetzende Monomerkomponente (D) an sich bekannte Vernetzer in Mengen von 0 bis 20 Gew.-% vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die thermisch verfilmbaren Polymeren P, enthalten. Solche vernetzende Monomere enthalten mehrere radikalisch polymerisierbare Einheiten in gleichem Molekül, wie beispielsweise (Meth)acrylsäureester mehrwertiger Alkohole.

Genannt seien z.B. Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, 1,4-Butandiol-dimethacrylat, 1,3-Butandoldimethacrylat, 1,6-Hexandoldimethacrylat.

Die Komponente (A) und (B) stehen in der Regel im Gewichtsverhältnis 5 zu 1 bis 1 zu 5.

Die Herstellung von dispersem Poly(meth)acrylsäureestern P-M durch Sprühtröcknung von Polymerdispersionen ist an sich bekannt (vgl. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen loc. cit. S. 217 - 299; Kirk-Othmer, 3rd Ed. Vol. 1, loc. cit. pg. 397 - 400; EP-B 0 294 663). Man arbeitet in an sich bekannter Weise, wobei neben den Monomeren als Medium (vorzugsweise destilliertes) Wasser, ein wasserlöslicher Initiator und ein Emulgator zur Anwendung kommen.

Als Emulgatoren kommen ebenfalls die üblichen mit einem HLB-Wert über 12, insbesondere anionische Emulgatoren, wie z.B. die Salze langkettiger Paraffinsulfonsäure infrage.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform verfährt man so, daß man zu einer wäßrigen Vorlage mit Initiator/Emulgator bei erhöhter Temperatur, beispielsweise ca. 80 °C, eine wäßrige Emulsion der Monomeren mit Initiator unter Rühren innerhalb einer gewissen Zeit, beispielsweise 1 ½ ($\pm \frac{1}{2}$) Stunde zutropfen läßt und zur Vervollständigung der Polymerisation noch etwa über den gleichen Zeitraum bei erhöhter Temperatur hält. Nach dem Abkühlen kann der Reaktionsansatz sprühgetrocknet werden.

Als Initiator haben sich anorganische Peroxide wie Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat in Mengen von 0,001 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren bewährt. Auch Redoxsysteme bestehend aus einer Peroxidkomponente und einer reduzierenden Komponente wie z.B. einem reduzierenden Salz einer Schwefel-Sauerstoffsäure lassen sich verwenden.

Zur Herstellung der Polymerivate P-M kann das Molekulargewicht durch Zusatz von Reglern, gewöhnlich von Schwefelreglern, insbesondere von Alkylmercaptanen wie z.B. Dodecylmercaptan, Laurylmercaptan in Mengen von gewöhnlich ca. 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren geregelt werden. Das Molgewicht liegt im allgemeinen im Bereich 20 000 - 200 000 Dalton.

Auch die Sprühgetrocknung kann in bekannter Weise erfolgen. Großtechnisch werden sogenannte Sprühtürme verwendet, die üblicherweise im Gleichstrom mit der eingesprühten Dispersion von oben nach unten mit Heißluft durchströmt werden. Die Dispersion wird durch eine oder viele Düsen versprüht oder bevorzugt mittels einer schnell rotierenden Lochscheibe zertstäumt. Die eintretende Heißluft hat eine Temperatur von 100 °C bis 250 °C, vorzugsweise von 150 °C - 250 °C.

Für die Eigenschaften des sprühgetrockneten Emulsionspolymerisats ist die Austrittstemperatur der Luft entscheidend, d.h. die Temperatur, bei der die getrockneten Pulverkörnchen am Fuß des Sprühturms oder in einem Zyklonabscheider von dem Luftstrom getrennt werden. Diese Temperatur soll möglichst unter der Temperatur liegen, bei der das Emulsionspolymerisat sintern oder schmelzen würde. In vielen Fällen ist eine Austrittstemperatur von 50 °C - 90 °C gut geeignet.

Die Austrittstemperatur lässt sich bei konstantem Luftstrom durch Variation der kontinuierlich je Zeiteinheit eingesprühten Dispersionsmenge regeln.

Die durch Sprühgetrocknung der Polymerdispersion gewonnenen Polymerisate P-M weisen eine Primärteilchengröße im Bereich 0,1 bis 5 µm auf. (Bestimmung nach Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie 4. Auflage Bd. 5, S. 725 - 752). Die Korngrößenverteilung kann durch Messung der Lichtextinktion einer durch die Meßzelle eines Meßgeräts („Kratel Partoskop F“ er Kratel GmbH, Göttingen) strömenden Suspension der Teilchen in Wasser bestimmt werden. Eine sekundär erfolgende Aggregation der Primärteilchen kann zu Agglomeraten im Größenbereich 5 - 100 µm führen, die aber gleichfalls im Sinne der vorliegenden Erfindung verwendbar sind.

Komponente (C)

Als Weichmacher W der Kategorie (C) kommen an sich bekannte Weichmacher infrage, wie z.B. die Alkylester der Phthalsäure, der Adipinsäure, der Sebacinsäure, chlorierte Paraffine, Trialkylphosphate, aliphatische oder araliphatische Polyester neben Weichmachern mit mittlerer Polarität wie höhere Polyglykole, Phthalsäurepolyester oder Adipinsäurepolyester u. v. a. Als ein Hinweis kann gelten, daß in der

Regel auch alle für PVC geeigneten Weichmacher eingesetzt werden können, wobei die Gruppe der Phthalat-Weichmacher wegen ihrer herausragenden technischen Bedeutung besonders hervorzuheben ist. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Weichmacher findet sich im Kunststoff-Handbuch Herausg. H.K. Felger Bd. 1/1 C, Hanser Verlag 1985 sowie in H.F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplemental Volume pg. 568 - 647, J. Wiley 1989. Eine Auswahl geeigneter Weichmacher kann auch der DE-C 25 43 542 entnommen werden.

Besonders erwähnt seien das Benzyl-octylphthalat, weiter Diisodecylphthalat, Dioctylphthalat.

Die Weichmacher W kommen in der Regel in Anteilen von 5 bis 200 Gew.-Teilen, auf 100 Gew.-Teile der thermisch verfilmbaren Polymeren P zur Anwendung. Das Verhältnis zwischen Weichmacher W und den Monomeren der Komponente (B) läßt sich praktisch beliebig einstellen.

Bereits durch einen Anteil der Monomer-Komponente (B) von 10 Gew.-% erhält man im allgemeinen verbesserte Produkteigenschaften. Eine übliche Rezeptur enthält beispielsweise 10 Gew.-Teile Monomeranteile (B) [inclusive 0,5 Gew.-% Initiator bezogen auf den Gehalt (B)] ca. 40 Gew.-Teile thermisch verfilmbare Polymere P, 50 Gew.-Teile Weichmacher W.

Die erhaltenen erfindungsgemäßen Plastisole weisen sehr gute Gebrauchseigenschaften auf. Hervorzuheben ist z.B. ihre Zugfestigkeit und die Blockfestigkeit der Produkte. Topfzeiten von mehr als 30 Tagen sind gewährleistet. Vergleichsprodukte mit einem Gehalt von 40 Gew.-% Polymer und 60 Gew.-% Weichmacher weisen eine sehr geringe Zugfestigkeit und eine klebrige Oberfläche auf.
Das Verhältnis zwischen Weichmacher und Komponente (C) lässt sich beliebig einstellen.

Komponente (E)

Die Reaktivplastisole können anwendungsbedingt noch an sich bekannte Hilfsstoffe wie Haftvermittler, Netzmittel, Verlaufsmittel, Treibmittel in Anteilen von 0 bis 5 Gew.-% (bezogen auf die Reaktivplastisole) enthalten. (Vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th Ed. Vol. A21, pg. 734 - 737 VCH 1992).

Herstellung von Plastisolen

Prinzipiell kann die Mischung der Komponenten für die erfindungsgemäßen Reaktivplastisole mit verschiedenartigen Mischern vorgenommen werden. Im Einklang mit den Erfahrungen bei PVC- und PAMA-Plastisolen werden jedoch langsam laufende Planeten-Rührwerke, Hochgeschwindigkeits-Mischer bzw. Dissolver, Horizontal-Turbomischer und Dreiwalzenwerke bevorzugt; wobei die Wahl von der Viskosität der erzeugten Plastisole beeinflußt wird. (Vgl. H.F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd Ed. Vol. 17, 365 - 866 J. Wiley 1989). Gemischt wird, bis Homogenisierung der Masse eingetreten ist.

Die Masse kann in Schichtstärken von 1 - 5 mm in Falle von PAMA-Plastisolen vorzugsweise bei Temperaturen von 100 - 200 °C, im allgemeinen innerhalb von 30 bis 2 Minuten geliert werden. Man erhält in der Regel eine transparente flexible Folie.

Anwendung der Plastisole

Die gemäß der vorliegenden Erfindung erhältliche Reaktivplastisole sind für vielerlei Anwendungen geeignet, wie sie beispielsweise durch die Anwendungsbereiche für PVC- und PAMA-Plastisole vorgezeichnet sind: Textilbeschichtung, flexible Bodenbeläge, Unterbodenschutz, Punktschweißpasten.

Vorteilhafte Wirkungen

Durch den Einbau von polaren Comonomeren gemäß der Formel (II) in die Polymeren nach (A) z.B. auch im Zuge einer Kern-Schale-Polymerisation, wird das Anquellen der Polymeren durch die reaktiven Monomeren der Gruppe (B) unterbunden.

Die Komponente (B) weist insbesondere folgende Vorzüge auf:

In Abwesenheit von Weichmacher weisen die Monomere nach (B) in polymerisiertem Zustand in der Regel eine gute Verträglichkeit mit den Polymeren nach (A) auf.

Die Monomeren nach (B) haben einen sehr hohen Siedepunkt und weisen praktisch keinen nennenswerten Geruch auf.

Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

a) Herstellung der Reaktivplastisole

Komponente (A)

20 g sprühgetrocknetes Emulsionspolymerisat werden in einem Gefäß eingewogen. Das Emulsionspolymerisat hat einen Kern-Schale-Aufbau mit einem Kern (Massenanteil: 75 %) zu 100 % aufgebaut aus MMA und einer Schale (Massenanteil: 25 %) aufgebaut aus 92 % MMA und 8 % Methacrylamid.

Komponente (B) + (C)

| | | |
|-----------|---------|---|
| Ansatz 1: | 20,00 g | Benzyloctylphthalat |
| | 10,00 g | 2-Cyclohexyliden-4-methacryloyloxymethyl-1,3-dioxolan |
| | 0,05 g | t-Butyl-perbenzoat |

| | | |
|-----------|---------|---|
| Ansatz 2: | 25,00 g | Benzyloctylphthalat |
| | 5,00 g | 2-Cyclohexyliden-4-methacryloyloxymethyl-1,3-dioxolan |
| | 0,05 g | t-Butyl-perbenzoat |

Komponente (A) wird mit den flüssigen Ansätzen 1 bzw 2 vermischt und mit Hilfe eines Holzspatels für 2 Minuten kräftig gerührt.

Die Viskosität der so erhaltenen visuell homogenen Paste erhöht sich innerhalb von 24 h geringfügig. Das dann erreichte Niveau einer fließfähigen mittelviskosien Paste bleibt bei Lagerung unter Raumtemperaturbedingungen für mindestens 30 Tage erhalten.

b) Verfilmung der Reaktivplastisole

Die Pasten werden sowohl auf Glasplatten in einer Schichtdicke von ca. 1,5 mm als auch in Aluminiumschalen bis zu einer Schichtdicke von ca. 5 mm ausgegossen. Die Verfilmung erfolgt innerhalb von 20 Minuten bei 130 °C.

Ergebnisse

Das gelierte Plastisol nach (A) plus Ansatz 1 ist relativ steif und zähelastisch sowie absolut klebfrei.

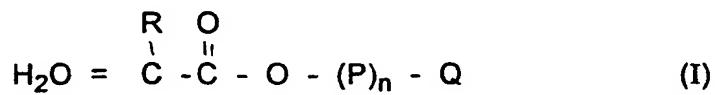
Die Mischung (A) plus Ansatz 2 ergibt ein ebenfalls klebfreies, etwas weicheres und nahezu gummielastisches Material mit ebenfalls hervorragender Festigkeit.

Ein Vergleichsversuch auf Basis A plus reinem Weichmacher [ohne Komponente (B)] ergibt ein extrem weiches und klebriges Gel mit nur geringer Festigkeit.

PATENTANSPRÜCHE

1. Reaktivpastisole enthaltend
 - (A) an sich bekannte, thermisch verfilmbare Polymere P als Basispolymer für Plastisole
 - (B) einen reaktiven Monomeranteil bestehend aus mindestens einem monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren RM,
 - (C) mindestens einen, mit dem thermisch verfilmbaren Polymeren P verträglichen niedermolekularen oder oligomeren Weichmacher W
 - (D) weitere, vernetzende Monomeren VM
 - (E) an sich bekannte Füllstoffe, Pigmente und Hilfsstoffe.
2. Reaktivplastisole gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermisch verfilmbaren Polymeren P aus Poly(meth)acrylsäureestern P-M auf Basis von Polymethylmethacrylat bestehen.
3. Reaktivplastisole gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(meth)acrylsäureester in Form von sprühgetrockneten Emulsionspolymerisaten eingesetzt wurden.
4. Reaktivplastisole gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermisch verfilmbaren Polymeren P aus Polystyrol oder Polystyrolcopolymeren bestehen.

5. Reaktivplastisole gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Polystyrol oder Polystyrolcopolymeren in Form von sprühgetrockneten Emulsionspolymerisaten eingesetzt werden.
6. Reaktivplastisole gemäß den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(meth)acrylsäureester P-M oder die Styrolcopolymeren einen Gehalt von 0 - 20 Gew.-%, bezogen auf P-M, an polaren Comonomeren besitzen.
7. Reaktivplastisole gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die polaren Comonomeren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylamid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure.
8. Reaktivplastisole gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) und (B) im Gewichtsverhältnis 1 zu 20 bis 20 zu 1 stehen.
9. Reaktivplastisole gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die die reaktiven Monomerkomponenten (B) bildenden monofunktionellen (Meth)acrylatmonomeren RM der Formel I



worin R für Wasserstoff oder Methyl und
wobei gilt n = 0,1 bis 20
P = Alkylen -(CH₂)_m-O-
m = 1 - 6, wobei die Alkylengruppe auch erzweigt
sein kann,
Q = Alkylresten, mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen,
wobei der Alkylrest auch verzweigt sein kann,
ferner:
- Cycloalkyl, polycyclischer Alkylrest
- aromatischer Rest, Phenylrest
- substituierte Aromaten
- Aryloxyreste
- Heterozyklus
- Wasserstoff
entsprechen.

10. Reaktivplastisole gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzenden Monomeren VM in Anteilen von 0,1 bis 15 Gew.-% eingesetzt werden.
11. Verwendung von Reaktivplastisole nach einem der vorstehenden Ansprüchen als Unterbodenschutz, als Foßbodenbelag, als Textilbeschichtungsmittel, als Punktschweißpaste oder als Beschichtungsmittel für flexible Substanzen.

12. Reaktivplastisole nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der Formel I 2-Cyclohexyliden-4-methacryloyloxyethyl-1,3-dioxolan verwendet wird.

13. Reaktivplastisole nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der Formel I Dicyclopentadienyloxyethyl-methacrylat verwendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/05880

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D4/06 C08F265/06 C08F291/00 C08F257/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09D C08L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X | DE 38 40 955 A (TOYO KOHAN CO LTD) 7 June 1990 see page 3, column 50-60; table 1 ----- | 1,2,7,8, 10,11 |
| X | EP 0 442 178 A (GERACE MICHAEL J ;GERACE JANET M (US)) 21 August 1991 see page 3, column 19-24; claims 1-5; example 1 ----- | 1 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 1999

Date of mailing of the international search report

22/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05880

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|----------|-----|------------------|
| DE 3840955 | A 07-06-1990 | CA | 1308506 | A | 06-10-1992 |
| | | JP | 1820567 | C | 27-01-1994 |
| | | JP | 5031467 | B | 12-05-1993 |
| | | JP | 63185630 | A | 01-08-1988 |
| | | FR | 2639646 | A | 01-06-1990 |
| | | GB | 2226326 | A,B | 27-06-1988 |
| | | US | 4929171 | A | 29-05-1992 |
| EP 0442178 | A 21-08-1991 | US | 4900771 | A | 13-02-1990 |
| | | JP | 3239776 | A | 25-10-1991 |
| | | US | 5039768 | A | 13-08-1991 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05880

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D4/06 C08F265/06 C08F291/00 C08F257/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D C08L C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|-----------------------|
| X | DE 38 40 955 A (TOYO KOHAN CO LTD) 7. Juni 1990 siehe Seite 3, Spalte 50-60; Tabelle 1 ----- | 1, 2, 7, 8, 10, 11 |
| X | EP 0 442 178 A (GERACE MICHAEL J ;GERACE JANET M (US)) 21. August 1991 siehe Seite 3, Spalte 19-24; Ansprüche 1-5; Beispiel 1 ----- | 1 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11. Februar 1999

22/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friederich, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05880

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------------------------|
| DE 3840955 | A 07-06-1990 | CA | 1308506 A | 06-10-1992 |
| | | JP | 1820567 C | 27-01-1994 |
| | | JP | 5031467 B | 12-05-1993 |
| | | JP | 63185630 A | 01-08-1988 |
| | | FR | 2639646 A | 01-06-1990 |
| | | GB | 2226326 A,B | 27-06-1988 |
| | | US | 4929171 A | 29-05-1992 |
| EP 0442178 | A 21-08-1991 | US | 4900771 A | 13-02-1990 |
| | | JP | 3239776 A | 25-10-1991 |
| | | US | 5039768 A | 13-08-1991 |